

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09129930 A

(43) Date of publication of application: 16 . 05 . 97

(51) Int. Cl

H01L 33/00

C23F 1/00

C23F 4/00

H01L 21/3065

H01S 3/18

(21) Application number: 08230688

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

(22) Date of filing: 30 . 08 . 96

(72) Inventor: NITTA KOICHI
ISHIMATSU SUMIO

(30) Priority: 31 . 08 . 95 JP 07223896

(54) MANUFACTURE OF BLUE LIGHT EMITTING ELEMENT USING COMPOUND SEMICONDUCTOR

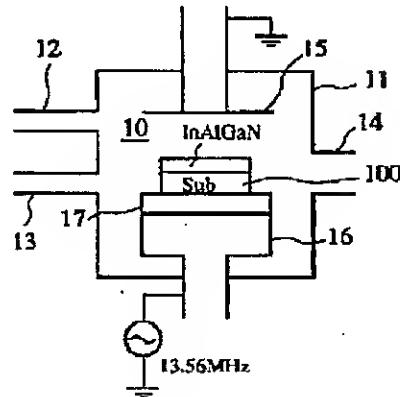
control can be realized.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make such an etching gas that becomes the object of fluorocarbon gas control unnecessary by etching a second clad layer and an active layer composed of gallium nitride semiconductors with an etching gas containing boron trichloride and chlorine.

SOLUTION: After a sapphire substrate 100 is set on a quartz plate 17, a vacuum chamber 11 is evacuated to a vacuum. Then boron trichloride BC_3 and chlorine C_2 are respectively introduced to the chamber 11 at rates of 50sccm and 5sccm through a first reaction gas introducing pipe 13 and a second reaction gas introducing pipe 13 and high-frequency electric power of 13.56MHz in frequency is supplied between first and second electrodes. As a result, the plasma of the reaction gases is generated in the chamber 11 and the laminated body of the gallium nitride semiconductors can be dry-etched. Therefore, a dry etching method which can etch a wide range of semiconductors, especially, GaN compound semiconductors without using such an etching gas that becomes the object of the fluorocarbon gas



5

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-129930

(43)公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 33/00			H 01 L 33/00	C
C 23 F 1/00	102		C 23 F 1/00	102
4/00			4/00	A
				E
H 01 L 21/3065			H 01 S 3/18	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全12頁) 最終頁に続く

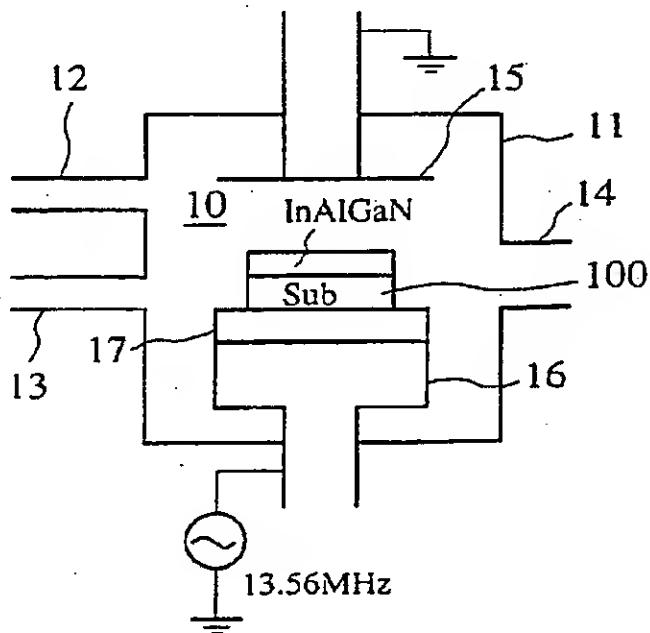
(21)出願番号	特願平8-230688	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成8年(1996)8月30日	(72)発明者	新田 康一 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝川崎事業所内
(31)優先権主張番号	特願平7-223896	(72)発明者	石松 純男 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝川崎事業所内
(32)優先日	平7(1995)8月31日	(74)代理人	弁理士 三好 秀和 (外3名)
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 操作が容易で適用範囲の広い窒化ガリウム系化合物半導体のドライエッチング方法を提供する。

【解決手段】 三塩化ホウ素 (BCl₃) と塩素 (Cl₂) を含むエッチングガスを使用した平行平板型スマートエッチングにより p-In_xAl_{1-x}GaN_y...N および n-In_xAl_{1-x}GaN_y...N 層を選択的にエッティングし、青色発光ダイオードを製造する方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第1の導電型の窒化ガリウム系半導体から成る第1のクラッド層と、実質的に真性 (intrinsic) 窒化ガリウム系半導体から成る活性層と、前記第1の導電型とは反対の第2の導電型の窒化ガリウム系半導体から成る第2のクラッド層からなる積層体を形成する工程と、

三塩化ホウ素と塩素を含むエッティングガスによって前記第2のクラッド層および前記活性層をエッティングする工程とからなる化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 2】 前記エッティングガスには、三塩化ホウ素と塩素が夫々 20% 以上含まれている特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 3】 前記エッティングは、高周波電力によるプラズマ放電によって行われる特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 4】 前記第1のクラッド層は、n型の In, Al, Ga, ..., N 化合物半導体であり、前記活性層は、真性の In, Al, Ga, ..., N 化合物半導体であり、前記第2のクラッド層は、p型の In, Al, Ga, ..., N 化合物半導体である特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 5】 前記積層体形成工程の前に第1の導電型の窒化ガリウム系半導体から成るバッファ層を、サファイヤ基板上に積層する。

組成 x, y の値は、前記バッファ層については、 $0 \leq x \leq 0.5, 0.5 \leq y \leq 1$ 、前記第1のクラッド層については、 $0 \leq x \leq 0.3, 0.1 \leq y \leq 1$ 、前記活性層については、 $0 \leq x \leq 0.6, 0 \leq y \leq 0.5$ 、前記第2のクラッド層については、 $0 \leq x \leq 0.3, 0.1 \leq y \leq 1.0$ である特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 6】 前記エッティングは平行平板型のプラズマエッティングである特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 7】 前記エッティングは酸化膜とフォトレジストとの2層マスクをエッティング用マスクとした選択エッティングである特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 8】 前記選択エッティングにより、ほぼ垂直の側壁を有したU溝を形成する特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 9】 前記選択エッティングの後に、前記選択エッティングで形成されたU溝の底部に電極を形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項1記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 10】 第1の導電型の窒化ガリウム系半導体から成る第1のクラッド層と、実質的に真性 (intrinsic)

10

c) な窒化ガリウム系半導体から成る活性層と、前記第1の導電型とは反対の第2の導電型の窒化ガリウム系半導体から成る第2のクラッド層からなる積層体を形成する工程と、

該第2のクラッド層の上部に第1のエッティング用マスクを形成する工程と、

該第1のエッティング用マスクを用いて該積層体の少なくとも一部を三塩化ホウ素と塩素を含むエッティングガスを用いてエッティングする第1のドライエッティング工程と、該第1のエッティング用マスクを除去後、新たな第2のエッティング用マスクを該第2のクラッド層の上部に形成する工程と、

該第2のエッティング用マスクを用いて該第2のクラッド層および該活性層をエッティングする第2のドライエッティング工程とからなる化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

20

【請求項 11】 前記第1のエッティング用マスクは酸化膜とフォトレジストから成る2層マスクであることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 12】 前記第2のエッティング用マスクは酸化膜とフォトレジストから成る2層マスクであることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 13】 前記第1および第2のドライエッティング工程は平行平板型プラズマエッティング装置を用いたプラズマエッティングであることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

30

【請求項 14】 前記第2のドライエッティング工程に引き続き、前記第2のエッティング用マスクを用いて前記第1のクラッド層の一部をエッティングする工程ことを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 15】 前記第1のクラッド層のエッティングの後に前記第1のクラッド層の一部に第1の電極層を形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

40

【請求項 16】 前記第2のクラッド層の上部の一部に第2の電極層を形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 17】 前記第1のクラッド層は、n型の In, Al, Ga, ..., N 化合物半導体であり、前記活性層は、真性の In, Al, Ga, ..., N 化合物半導体であり、前記第2のクラッド層は、p型の In, Al, Ga, ..., N 化合物半導体であることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【請求項 18】 前記積層体形成工程の前に第1の導電型の窒化ガリウム系半導体から成るバッファ層を、サフ

50

アサイア基板上に積層する工程を更に含み、組成 x, y の値は、前記バッファ層については、 $0 \leq x \leq 0.5, 0.5 \leq y \leq 1$ 、前記第1のクラッド層については、 $0 \leq x \leq 0.3, 0.1 \leq y \leq 1$ 、前記活性層については、 $0 \leq x \leq 0.6, 0 \leq y \leq 0.5$ 、前記第2のクラッド層については、 $0 \leq x \leq 0.3, 0.1 \leq y \leq 1.0$ であることを特徴とする請求項10記載の化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化ガリウム系II I-V族間 (GaN-based III-V compound semiconductor) 化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法に関し、特に、窒化ガリウム系III-V族間化合物半導体のドライエッチング技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、GaN、InGaN、N、GaN、AlN、Nといった、窒化ガリウム系化合物半導体が、青色発光ダイオード(LED)や青色レーザーダイオード(LD)の材料として、注目されている。この化合物半導体を使うことによって、これまで十分高い発光強度を得ることが困難であった青色光を発するLEDやLDを得ることが可能となってきた。

【0003】窒化ガリウム系化合物半導体を使った青色発光素子としては、例えば、特開平5-63266に記載されているようなものがあった。図16に、このような従来のLEDの構造を示す。すなわち、青色発光素子2は、サファイア基板100の上にバッファ層201を介して積層されたn型GaN半導体層202、p型GaN半導体層203からなっている。これらn型GaN半導体層202、p型GaN半導体層203間の空乏層に、キャリアを注入することによって発光を行うことができる。このような青色発光素子を製造するには、先ずサファイア基板100を用意し、その上にMO-CVD法等を用いて窒化ガリウムからなる各半導体層201、202、203を積層していく。その後、その積層基板をCVDの反応室から取り出して、窒化ガリウム半導体の積層体に必要なエッチングを施す。最後に、その積層基板を、適当な大きさに切り分けて個々のチップを分離する。

【0004】窒化ガリウム系半導体は、化学的に非常に安定で、塩酸、硫酸、フッ化水素酸等の酸やそれらの混合液には溶解せず、現状ではウエットエッチングは不可能である。従って、ドライエッチングを用いなければならない。その様なドライエッチングとしては、特開平1-278025号又は特開平1-278026号に記載されている方法がある。これらの公報においては、四塩化炭素(CC1₄)又は2フッ化2塩化炭素(CC1₂F₂)ガスによるドライエッチングが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、2フッ化2塩化炭素(CC1₂F₂)は、フロンガス規制の対象となっており、排ガスの処理等の取り扱いが難しく、特別な配慮を行う必要がある。一方、四塩化炭素(CC1₄)を用いた方法では、その様な問題はないが、2フッ化2塩化炭素(CC1₂F₂)を用いた方法に比較して、エッチング速度が非常に遅く生産性があがらないという他の問題がある。更に、常温では液体のため圧力や流量を一定に維持することが困難で取扱が厄介だという問題もある。

【0006】従って、本発明の目的は、操作が容易で適用範囲の広い窒化ガリウム系化合物半導体のドライエッチング方法を提供することである。

【0007】本発明の他の目的は、上記窒化ガリウム系化合物半導体のドライエッチング方法を用いて、製造歩留りが高く、高品質な窒化ガリウム系青色発光素子を得ることが可能な製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する為に、本発明によるドライエッチングは、三塩化ホウ素(BCl₃)と塩素(Cl₂)を含むエッチングガスを使用する。

【0009】又、本発明による青色発光素子の製造方法は、第1の導電型を持つ第1の窒化ガリウム系半導体層と、実質的に真性(intrinsic)な窒化ガリウム系半導体活性層と、前記第1の導電型とは反対の第2の導電型を持つ第2の窒化ガリウム系半導体層からなる積層体を形成する工程と、三塩化ホウ素と塩素とからなるエッチングガスによってこの積層体を所定の深さまでドライエッチングを行なう工程とを少なくとも有する。“実質的に真性”とは故意には不純物を添加(dope)していないという意である。

【0010】以上のような構成により、本発明によれば、フロンガス規制の対象となるようなエッチングガスを使うことなく、広い範囲の半導体に適用可能なドライエッチングが実現する。

【0011】また以上のような構成により、高品質の青色発光ダイオード等を簡単かつ高歩留りで製造できる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態について、図面を用いながら説明する。

【0013】図1を参照して、本発明による窒化ガリウム系半導体のエッチング方法を説明する。図1は、本発明によるドライエッチングを行なうことのできる平行平板型プラズマエッチング装置の概略図である。このプラズマエッチング装置10は、真空チャンバ11、第1の反応ガス導入管12、第2の反応ガス導入管13、排気管14、第1の電極15、第2の電極16、第2の電極16上に載置された石英板17とからなっている。石英板17は第2の電極16からエッチング用試料を絶縁す

ると共に第2の電極16からの金属のコンタミネーションを防止するための電極カバーの役割を果たしている。図1においてエッティング用試料、すなわち窒化ガリウム系半導体の積層体をその表面に形成したサファイヤ基板100を、石英板17上に載置した後、真空チャンバー11内を 1×10^{-3} Pa程度迄、排気する。そして、第1の反応ガス導入管12から三塩化ホウ素BC1₁を50sccmで、第2の反応ガス導入管13から塩素C1₁を5sccmで導入すると共に、第1の電極15と第2の電極16間に、13.56MHzの高周波(RF)電力が供給される。すると、真空チャンバー11内に反応ガスのプラズマが生成され、窒化ガリウム系半導体の積層体のドライエッティングを行なうことができる。ドライエッティング中、反応圧力は1Paで、基板温度は5℃に保たれる。反応圧力の調整は排気管14と真空ポンプの間に接続されたバタフライバルブ等のコンダクタンス調整バルブにより調整すればよい。基板温度を5℃に保つのは、後述するように、選択エッティングに用いるマスク材のレジストの耐性を保つためと、高温によるレジストの変質を防止し、剥離が困難になるドライブを防ぐためである。

【0014】まず、第1の反応ガス導入管12から供給されるBC1₁と、第2の反応ガス導入管13から供給されるC1₁との流量比を色々変えて、エッティングレートがどのように変化するかを説明する。窒化ガリウム系n型半導体の場合は、BC1₁のみでもある程度のエッティング効果は期待できる。しかし、その他の窒化ガリウム系半導体、特に窒化ガリウム系p型半導体をエッティングするには、これら2つのエッティングガスが不可欠である。エッティング圧力1Pa、RF出力120Wにおいて、BC1₁とC1₁との流量比を変えた場合の窒化ガリウム系p型半導体の、エッティングレートがどのように変化するかを調べた結果を図2に示す。図2から明らかのように、C1₁/(C1₁+BC1₁)が0.02から0.8の時にのみ、高いエッティングレートが得られ、ドライエッティングの効果が現れることが分かる。より詳細に説明すると、反応ガスにC1₁が1%以上含まれていれば、期待するドライエッティングの効果が現れることが分かる。これは、窒化ガリウム系p型半導体をエッティングするには、C1₁の反応性とBC1₁のスペッタの効果が、相乗的に現れる必要があるためと思われる。

【0015】図3はRF出力120W、エッティング圧力5Paにおいて、C1₁の流量を5sccm一定とした場合の窒化ガリウム系p型半導体のエッティングレートのBC1₁の流量依存性を示す図で、BC1₁が10sccm以上ではほぼ一定のエッティングレートが得られることがわかる。図4はRF出力120W、エッティング圧力5Paにおいて、BC1₁の流量を5sccm一定とした場合の窒化ガリウム系p型半導体のエッティングレートの

10

20

30

40

50

C1₁、流量依存性を示す図で、C1₁ 5sccm付近で最大値に達した後、除去にエッティングレートは低下していることがわかる。図5は窒化ガリウム系p型半導体のエッティングレートの真空チャンバー11内の圧力依存性、すなわちエッティング圧力依存性を、RF出力120W、BC1₁、流量5sccm、C1₁、流量5sccmにおいて測定した結果で、エッティング圧力1Paではほぼ最大のエッティングレートとなり、さらに圧力を高くするとエッティングレートは徐々に低下することがわかる。図6はエッティング圧力5Pa、BC1₁、流量5sccm、C1₁、流量5sccmにおける窒化ガリウム系p型半導体のエッティングレートの第1の電極15と第2の電極16の間に印加するRF電力依存性、すなわち、RF出力依存性を示す図である。エッティングレートはほぼRF出力に比例して増大していることがわかる。図2～6に示した条件のうち、エッティングレートの高い条件ではp型GaN、n型GaN、p型In_xN、n型In_xN、p型In_xAl_yN、n型In_xAl_yGaN、n型SiO₂のエッティングレートはほぼ同程度のニッティングレートである。

【0016】以上説明したように、BC1₁とC1₁とを用いたプラズマエッティングによれば、フロンガス規制の対象となるようなエッティングガスを使うことなく、広い範囲の半導体、特にGaN系の化合物半導体に適用可能なドライエッティングが実現する。又、エッティング速度も、十分大きく、生産効率も高くなる。これらのことから、本発明では、BC1₁、流量50sccm、C1₁、流量5sccm、エッティング圧力1Pa、RF出力120Wを最適な窒化ガリウム系半導体のエッティング条件として選定した。この条件によるプラズマエッティングはアンダーカットも少なく、ほぼ垂直の側壁を有したU溝を形成することが可能で、しかもエッティング時の半導体基板に与えるダメージも少ない。

【0017】次に図7、図8および図9～13を参照して、上記のドライエッティングを用いた本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの製造方法を説明する。図7は本発明の製造方法による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオード1の組立工程直前の断面図である。図7に示すようにサファイヤ基板100の上に、窒化ガリウム系n型半導体バッファ層101、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層102が形成され、その上に、窒化ガリウム系n型半導体クラッド層103、窒化ガリウム系半導体活性層104、窒化ガリウム系p型半導体クラッド層105、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層106及び窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層102に接続したn側電極108と窒化ガリウム系p型半導体クラッド層105に接続したp側電極107が形成されている。n側電極107はp型半導体コンタクト層106の表面からp型半導体クラッド層105、活性層104、n型半導体クラッド層1

0.3を貫通して設けられた溝部の底部にn型半導体コンタクト層102を露出させ、n型半導体コンタクト層102とオーム接觸するように形成されている。より具体的には各層101～106に用いる窒化ガリウム系半導体として、In, Al, Ga, ..., N化合物半導体を用いている。これは、その組成(mole fraction) x, y を調整することで、広範囲の青色発光を実現することができるからである。ここで、組成 x, y は、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ と、 $x + y \leq 1$ を満たしている。

【0018】窒化ガリウム系n型半導体バッファ層101は、窒化ガリウム系半導体コンタクト層102と、サファイヤ基板100との格子間の不整合を緩和するものである。In, Al, Ga, ..., Nの各組成値は、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.5$ に選ばれる。窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層102は、n側電極108に対して良好なオーム接觸を得るためにものである。In, Al, Ga, ..., Nの各組成値は、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層102の場合、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3, 0 \leq y \leq 0.3$ に選ばれる。やはり、n型とするために、シリコン(Si)やセレン(Se)といった不純物が添加されているが、その不純物濃度は、 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。窒化ガリウム系n型半導体クラッド層103は、発光領域を形成するp-in接合のn側を構成する。n型半導体クラッド層103に用いるIn, Al, Ga, ..., Nの各組成値は、発光させたい波長によって適宜調整されるが、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3, 0.1 \leq y \leq 1$ に選ばれる。又、やはり、n型とするために、SiやSeといった不純物が添加されているが、その不純物濃度は、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。窒化ガリウム系半導体活性層104は、発光領域の中心となる領域を形成する層で故意には不純物をドープしていない層、すなわち実質的に真性半導体の層である。活性層104に用いるIn, Al, Ga, ..., Nの各組成値は、発光させたい波長によって適宜調整されるが、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.6, 0 \leq y \leq 0.5$ に選ばれる。窒化ガリウム系p型半導体クラッド層105は、発光領域を形成するp-in接合のp側を構成する。p型半導体クラッド層105に用いるIn, Al, Ga, ..., Nの各組成値は、窒化ガリウム系n型半導体クラッド層103及び窒化ガリウム系半導体活性層104との関係で、発光させたい波長によって適宜調整されるが、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3, 0.1 \leq y \leq 1.0$ に選ばれる。又、p型とするために、マグネシウム(Mg)、ベリリューム(Be)、亜鉛(Zn)といった不純物が添加されている。不純物濃度は、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。窒化

ガリウム系p型半導体コンタクト層106は、p側電極107へのコンタクト面を設けるためのものである。p型半導体コンタクト層106に用いるIn, Al, Ga, ..., Nの各組成値は、例えば、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.3, 0 \leq y \leq 0.3$ に選ばれる。又、p型とするために、やはりMg、Be、Znといった不純物が添加されている。不純物密度は、 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0019】p側電極107は、窒化ガリウム系半導体活性層104の発光にたいして透明な電極である。具体的には、ITO(インジューム・ティン・オキサイド)のような金属と酸素の化合物から形成されるが、Al、Ni、Pt、Pd等の金属を十分薄く形成してもよい。n側電極108は、もう一方の電極であるが、特に透明である必要はない。例えば、Ti、Al、Ni、Pt、Pd等の金属で形成してもよい。

【0020】以上の設定では、In, Al, Ga, ..., Nの各組成値は、窒化ガリウム系n型半導体クラッド層103及び窒化ガリウム系p型半導体クラッド層105のバンドギャップが、窒化ガリウム系半導体活性層104のバンドギャップよりも大きくなるよう決められている。このようにすることによって、窒化ガリウム系半導体活性層104へ注入されるキャリアの量を多くし、発光強度を更に向上させることができる。

【0021】次に図7に示した青色発光ダイオードの製造方法を図8および図9～13を用いて説明する。

【0022】a) サファイヤ基板100の上にMO-CVD等を用いて図9に示すようにn-In, Al, Ga, ..., Nバッファ層101, n-In, Al, Ga, ..., Nコンタクト層102, n-In, Al, Ga, ..., Nクラッド層103, ノンドープIn, Al, Ga, ..., N活性層104, p-In, Al, Ga, ..., Nクラッド層105, p-In, Al, Ga, ..., Nコンタクト層106を連続的に積層する。例えば、nクラッド層103の厚さは0.1μm, 活性層104の厚さは0.2μm, pクラッド層105の厚さは0.5μm, pコンタクト層106の厚さは0.1μmとする。図8に、これらの各層を連続成長するためにMO-CVD装置の概略の一例を示す。この装置は高周波(RF)誘導加熱方式の減圧CVD炉で、真空チャンバ20と、その中に設けられた基板ホルダ21と、反応ガス導入管22と、排気管23と、基板ホルダ21に置かれた基板を加熱する高周波コイルとからなっている。ただし高周波コイルは簡単化のため図示を省略している。図8を用いた連続エピタキシャル成長は先ず、基板ホルダ21にサファイヤ基板100を載置し、真空チャンバ20内を $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ Pa}$ まで排気する。その後、高周波誘導加熱によりサファイヤ基板100を昇温し、所定の温度に維持すると共に、有機金属を含む反応ガスを導入する。

反応ガスとしては、例えば、850℃～1050℃の基

板温度において $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 及び NH_3 等を用いればよく、これらの原料ガスは水素や窒素等からなるキャリアガスと共に導入される。成長圧力は、約 1 Pa である。このようにして、バッファ層 101～コンタクト層 106 までの窒化ガリウム系半導体の連続成長が行われる。その際、反応ガスの夫々の成分比率を切り替えて、各層の成分比を調節する。又、不純物を添加するために、適宜モノシラン (SiH_4) やビスシクロペンタディエニールマグネシウム (C_2Mg_2) 等を導入する。

【0023】(b) 次にその上部にバッファ層 101～コンタクト層 106 が連続的に堆積したサファイア基板 100 を CVD 炉から取り出し、 $\text{p-In, Al, Ga, ..., N}$ コンタクト層 106 の上部にスペッタリング法又は CVD 法等を用いてエッティング用マスクとしての酸化膜 (SiO_2 膜) 111 を形成する。 SiO_2 膜を形成するための CVD 法はプラズマ CVD 法、光 CVD 法、熱 CVD 法のいずれでもよい。そして図 10 に示すように所定のフォトリソグラフィー技術により酸化膜 111 の上にフォトレジスト 112 のパターニングをする。フォトレジストは例えば AZ 等のポジレジストを用いればよい。酸化膜は例えば 300 nm の厚さ、フォトレジストは例えば 3 μm の厚さとする。

【0024】(c) 図 10 に示すフォトレジスト 112 と酸化膜 111 からなる 2 層マスクをプラズマエッティング用マスクとして図 11 に示すように C_1 及び BC_1 を用いた平行平板型プラズマエッティングにより p-N コンタクト層 106, p-クラッド層 105 , ノンドープ活性層 104, n-クラッド層 103 をエッティングし、深さ 1, 2 μm の U 溝 113 を形成し、 n コンタクト層 102 が露出させる。 n コンタクト層 102 の一部をさらにエッティングしてもよい。このプラズマエッティングは B_1 の流量 50 sccm, C_1 の流量 5 sccm, エッティング圧力 1 Pa, RE 出力 120 W で 10 分間行なえばよい。

【0025】(d) プラズマエッティング用マスク材として用いたフォトレジスト 112 を NaOH で除去し、酸化膜 111 を HF で除去後、基板を洗浄する。所定のスライトエッティングを行った p コンタクト層 106 の上に、CVD 法あるいはスペッタリング法により p 側電極 107 用の ITO 膜を形成する。この p 側電極 107 のパターニングはいわゆるリフト・オフ法によるもので、ITO 膜 107 の堆積の前に、ITO 膜 107 がコンタクトする部分以外の半導体層をフォトレジスト 114 で被膜してから、図 12 に示すように ITO 膜 107 を堆積する。この後フォトレジスト 114 を除去すれば p コンタクト層 106 の上部のみに p 側電極 107 のパターンが形成される。

【0026】(e) 次に図 13 に示すように U 溝の底部に n 側電極 108 を形成する。 n 側電極 108 の形成も

リフト・オフ法を用いる。すなわち n 側電極 108 形成部分以外をフォトレジスト 115 でカバーし、 Ti, Al, Ni 等の金属材料 108 をスペッタリング法又は真空蒸着法で堆積し、その後フォトレジストを除去すれば、U 溝の底部のみに n 側電極 108 が形成できる(図 7 参照)。

【0027】(f) このようにして、青色発光素子の基本構造が完成した後、ダイシング工程を行う。すなわちダイアモンドカッターで前もってメサエッティングされたスクライブライン上を切断し、適当な大きさに切り分けて多数のチップを得る。そしてこれらのチップを所定のステム(ワイヤーフレーム)にマウントし、ワイヤボンディング後モールディングすれば本発明の青色 LED が完成する。

【0028】なお、上記の説明で省略したが、ダイシング用のスクライブラインのメサエッティングは、上記 (b), (c) で説明した U 溝 113 のエッティングの前に行う。すなわち上記 (a) の連続エピタキシーの直後に SiO_2 膜を堆積し、 SiO_2 膜とフォトレジストの 2 層マスクを用いて、 BC_1 と C_1 を用いたドライエッティングで行う。これは、窒化ガリウム系半導体の積層体が形成された基板を、多数のチップに切り分ける際、その切り口で半導体の特性が悪影響を受けるので、予め窒化ガリウム系半導体の積層体に溝をつけておくのである。これはメサ型の半導体一般で行われていることであるが Ga-N 系では、従来は良好なメサエッティングはできなかったのである。本発明においては、カットを行なうスクライブラインの位置に沿って、窒化ガリウム系 n 型半導体クラッド層 103、窒化ガリウム系半導体活性層 104、窒化ガリウム系 p 型半導体クラッド層 105、窒化ガリウム系 p 型半導体コンタクト層 106 をプラズマエッティングによって容易かつ正確に部分的に取り除くことができる。この後、フォトレジストと SiO_2 膜とを除去し、基板表面を洗浄後、上記 (b) で説明した SiO_2 膜 111 の CVD を行なえばよい。結局メサエッティングをドライエッティングで行なう場合は、 SiO_2 膜の形成を 2 回行うことになる。

【0029】即ち、本発明の BC_1 + C_1 ガスを用いたプラズマエッティングによれば、エッティング表面となる n コンタクト層 102 のコンタクト抵抗が、通常成長されたコンタクト層のコンタクト抵抗 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ より、1 桁から 2 桁低い $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ が実現できている。これは本発明のプラズマエッティングによる n コンタクト層のダメージが少ないと、エッティング時窒素の空孔 (vacancy) ができ、この窒素の空孔が n 型となるためエッティング表面のキャリア密度が増加するためと考えられる。したがって本発明によれば、発光素子が実現できる。更に、エッティングダメージを少なくするためには、エッティング終了にかけて、ガス流量を変えれば良い。例えば、 BC_1 を 50 SCCM から 5 SCC

11

Mへ徐々に減らしていき、同時にCl₂を5SCCMから10SCCMへ徐々に増やしていくことでそれが実現される。

【0030】上記説明では青色LEDについて説明したが、青色LDでも同様に高効率で製造歩留りの高い製品が実現できる。

【0031】次に図14(a)及び図14(b)を参照して、本発明による化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法の別の例を説明する。図14(a)は青色発光素子の平面図、図14(b)は図14(a)のA-A断面図である。

【0032】図14(b)に示すようにサファイヤ基板700の上に、窒化ガリウム系n型半導体バッファ層701、窒化ガリウム系真正半導体層702が形成され、その上に、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703、窒化ガリウム系半導体活性層704、窒化ガリウム系p型半導体クラッド層705、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706及び窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703に接続したn側電極708と窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706に接続したp側電極707及びパッド710が形成されている。又、パッド710と窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706との直接の接触は、酸化シリコン層709によって避けられている。更に、p側電極707の上部には、酸化シリコン層711の保護膜が設けられている。

【0033】1例として、サファイヤ基板700の厚みは70μm、窒化ガリウム系n型半導体バッファ層701の厚みは300-400Å、窒化ガリウム系真正半導体層702の厚みは4μm、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703の厚みは4μm、窒化ガリウム系半導体活性層704の厚みは0.2μm、窒化ガリウム系p型半導体クラッド層705の厚みは0.4μm、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706の厚みは0.1μmである。n側電極708は、金とチタンとの2重層となっており、チタンが直接窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703に接続し、金がコンタクト表面を形成する。パッド710は、n側電極708と同様に、金とチタンとの2重層となっている。又、p側電極707は、ニッケル/金/ニッケルの3重層又は金/ニッケルの2重層となっている。

【0034】又、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703の不純物濃度は2×10¹¹cm⁻³乃至2×10¹²cm⁻³、窒化ガリウム系p型半導体クラッド層705の不純物濃度は1×10¹¹cm⁻³乃至5×10¹¹cm⁻³、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層706の不純物濃度は2×10¹¹cm⁻³乃至1×10¹²cm⁻³である。

【0035】窒化ガリウム系半導体活性層704に用いる窒化ガリウム系半導体としては、In_xAl_{1-x}Ga_yN化合物半導体を用いている。その組成(mole fraction)x, yを調整することで、広範囲の青色発光を

12

実現することができる。組成x, yは、0≤x≤1, 0≤y≤1と、x+y≤1を満たしている。その他の窒化ガリウム系半導体は、GaNを基本としている。

【0036】又、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層703迄のエッチングは、最初の例で既に述べた方法によって行う。尚、ドライエッティングの場合、エッチング形状は、任意に制御性よくできるので、図14(a)に示したような形状も容易に形成可能となっている。

【0037】次に図15(a)及び図15(b)を参照して、本発明による化合物半導体を用いた青色発光素子の製造方法の更に別の例を説明する。ここでは半導体レーザーを利用している。図15(a)は青色発光素子の平面図、図15(b)は図15(a)のA-A断面図である。

【0038】図15(b)に示すようにサファイヤ基板800の上に、窒化ガリウム系n型半導体バッファ層801、窒化ガリウム系真正半導体層802が形成され、その上に、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層803、窒化ガリウム系半導体クラッド層804、窒化ガリウム系真正半導体活性層805、窒化ガリウム系p型半導体の第1クラッド層806、窒化ガリウム系p型半導体層807、窒化ガリウム系p型半導体の第2クラッド層808、窒化ガリウム系p型半導体キャップ層809、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層810、窒化ガリウム系n型半導体コンタクト層803に接続したn側電極811、及び窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層810に接続したp側電極812が形成されている。

【0039】各層801-810は、夫々In_xAl_{1-x}Ga_yNの組成の窒化ガリウム系半導体からなっており、夫々の組成値は、例えば、0≤x≤1, 0≤y≤1好ましくは、0≤x≤0.3, 0≤y≤0.3に選ばれる。又、窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層810を積層する前に、窒化ガリウム系p型半導体の第2クラッド層808と窒化ガリウム系p型半導体キャップ層809は、適当な幅にエッチングされ、エッチング部分にIn_xAl_{1-x}Ga_yNの組成の高抵抗窒化ガリウム系半導体層813が形成され、その上で窒化ガリウム系p型半導体コンタクト層810が積層される。

【0040】窒化ガリウム系真正半導体活性層805は、量子井戸として形成されており、単層の場合100Å-500Åの厚みであり、複数層の場合には10Å-100Åの異なるバンドギャップの層を10数層交互に積層して形成する。

【0041】各層801-810に用いる窒化ガリウム系半導体としては、In_xAl_{1-x}Ga_yNの組成の化合物半導体を用いている。ここで各組成値は、例えば、0≤x≤1, 0≤y≤1好ましくは、0≤x

≤ 0.3 、 $0.1 \leq y \leq 1$ に選ばれるが、一般に窒化ガリウム系真正半導体活性層 805 のバンドギャップが、それを挟むクラッド層のバンドギャップよりも小さくなるようにしなければならない。

【0042】又、窒化ガリウム系 n 型半導体コンタクト層 803 迄のエッティングは、最初の例で既に述べた三塩化ホウ素 (BCl₃) と塩素 (Cl₂) を含むエッティングガスを使用した方法によって行う。更に、このレーザーの共振器端面、即ち図 15 (a) で上下端、図 15 (b) で紙面に平行な面も、同様の方法で行う。

【0043】

【発明の効果】以上詳細に説明したように本発明の BCl₃ + Cl₂ ガスを用いたプラズマエッティングによれば、エッティング表面となる n コンタクト層 102 のコンタクト抵抗が、通常成長されたコンタクト層のコンタクト抵抗 $10^{-1} \Omega \text{ cm}^2$ より、1 枝から 2 枝低い $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}^2$ が実現できている。これは本発明のプラズマエッティングによる n コンタクト層のダメージが少ないことや、エッティング時窒素の空孔 (vacancy) ができ、この窒素の空孔が n 型となるためエッティング表面のキャリア密度が増加するためと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のドライエッティングを行なう装置を示す模式図である。

【図 2】本発明のドライエッティングにおけるエッティングレートの依存性を示す図である。

【図 3】本発明のドライエッティングにおけるエッティングレートの依存性を示す図である。

【図 4】本発明のドライエッティングにおけるエッティングレートの依存性を示す図である。

【図 5】本発明のドライエッティングにおけるエッティングレートの依存性を示す図である。

【図 6】本発明のドライエッティングにおけるエッティングレートの依存性を示す図である。

【図 7】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの層構造を示す断面図である。

【図 8】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの層構造を形成する CDV 装置を示す概略図である。

【図 9】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

【図 10】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

【図 11】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

【図 12】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

【図 13】本発明による窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの製造方法を説明する工程断面図である。

【図 14】(a) は本発明による方法で作成した青色発光素子の平面図、(b) は (a) の A-A 断面図である。

【図 15】(a) は青色発光素子の平面図、(b) は (a) の A-A 断面図である。

【図 16】従来の窒化ガリウム系化合物半導体青色発光ダイオードの半導体チップの層構造の断面図である。

【符号の説明】

10 プラズマエッティング装置

11 真空チャンバー

13 反応ガス導入管

14 排気管

15 第 1 の電極

16 第 2 の電極

17 石英板

100、700 サファイア基板

101、801 窒化ガリウム系 n 型半導体バッファ層

102、803 窒化ガリウム系 n 型半導体コンタクト層

103 窒化ガリウム系 n 型半導体クラッド層

104、805 窒化ガリウム系半導体活性層

105、808、806 窒化ガリウム系 p 型半導体クラッド層

106、810 窒化ガリウム系 p 型半導体コンタクト層

107 p 側電極

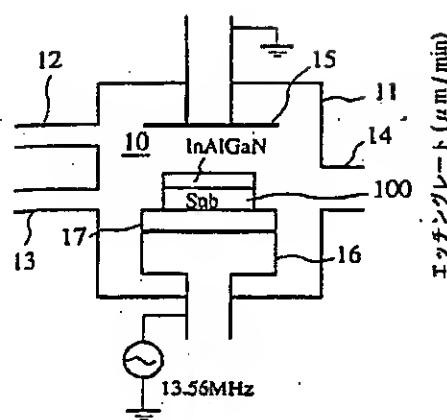
108 n 側電極

111 酸化膜

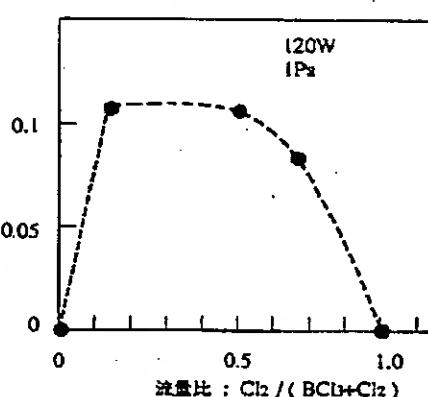
809 窒化ガリウム系 p 型半導体キャップ層

813 高抵抗窒化ガリウム系半導体層

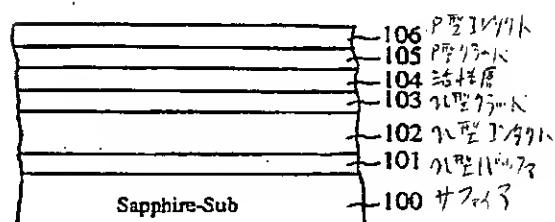
【図1】



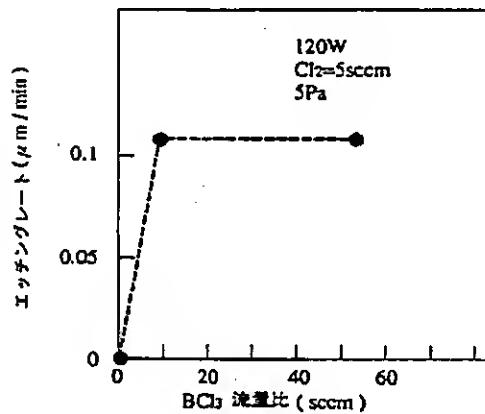
【図2】



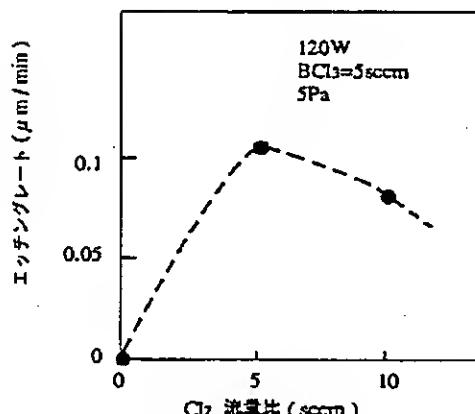
【図9】



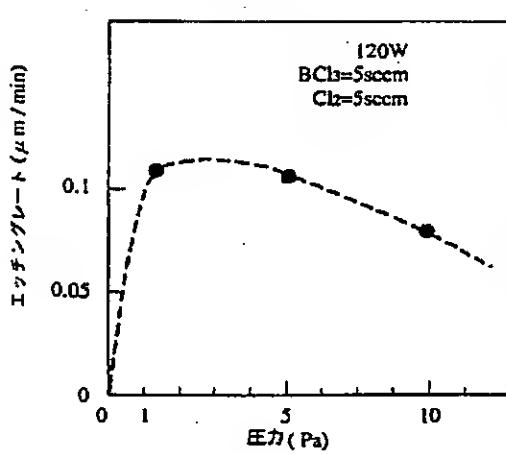
【図3】



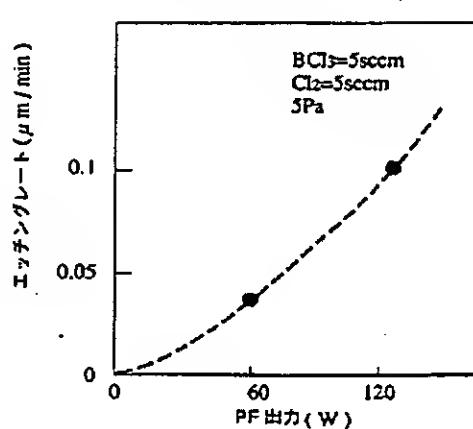
【図4】



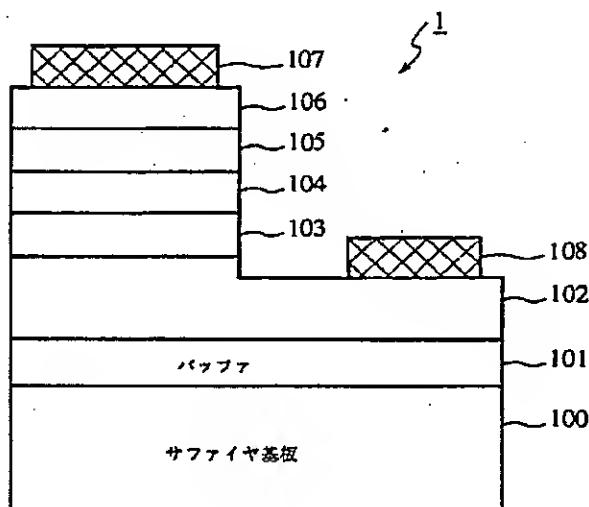
【図5】



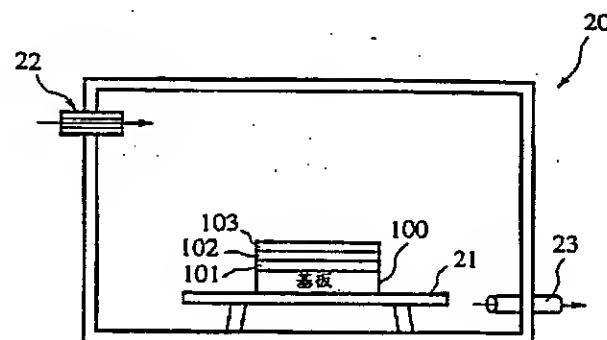
【図6】



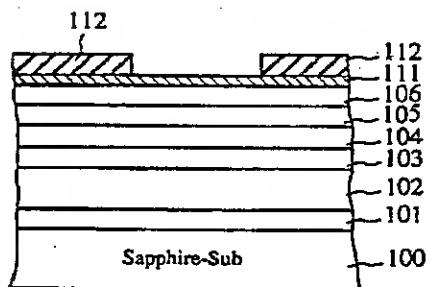
【図7】



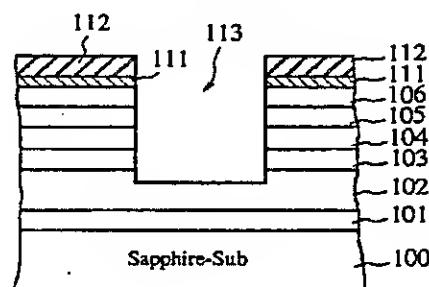
【図8】



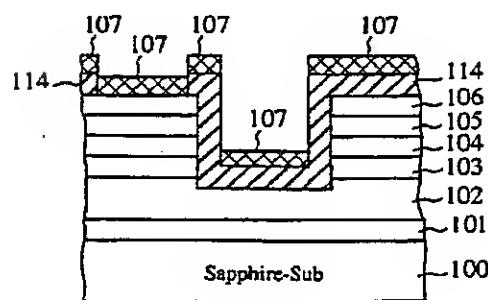
【図10】



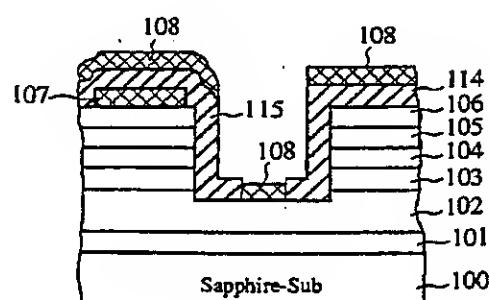
【図11】



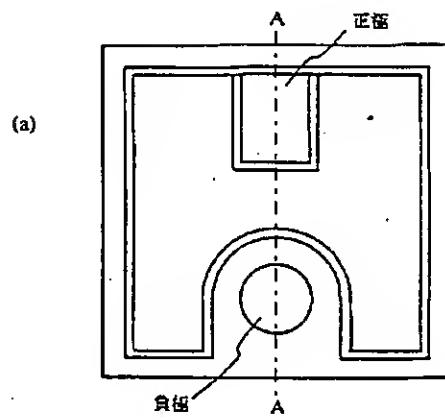
【図12】



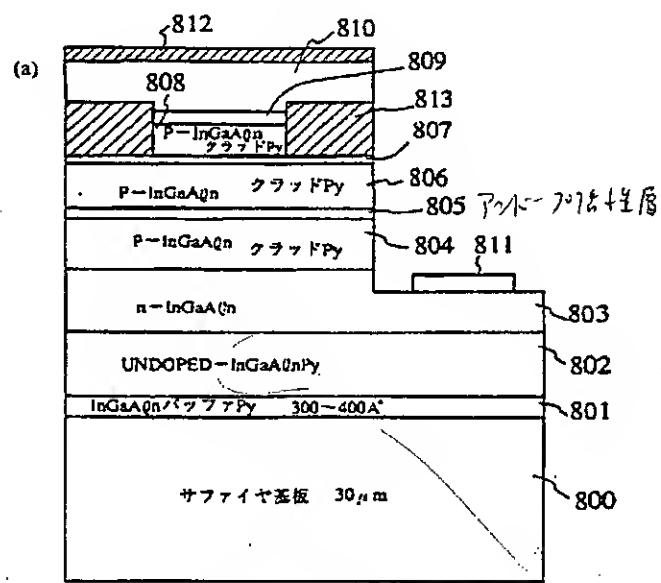
【図13】



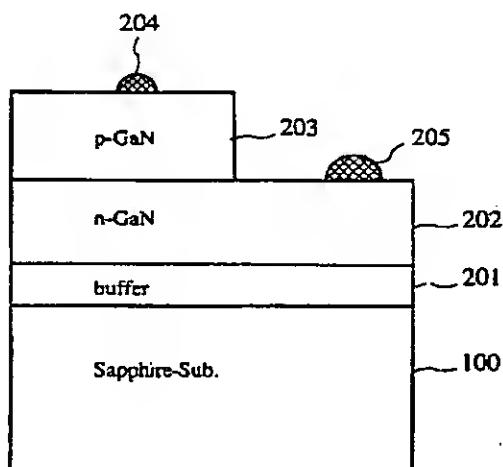
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

H 01 S 3/18

識別記号

庁内整理番号

F I

H 01 L 21/302

技術表示箇所

F